

MANUFACTURING METHOD OF SILICON CARBIDE

Publication number: JP2002356397

Publication date: 2002-12-13

Inventor: KUSUNOKI KAZUHIKO; TERAOKA KOICHI

Applicant: SUMITOMO METAL IND

Classification:

- international: **C30B29/36**; H01L21/208; **C30B29/10**; H01L21/02;
(IPC1-7): H01L21/208; C30B29/36

- european:

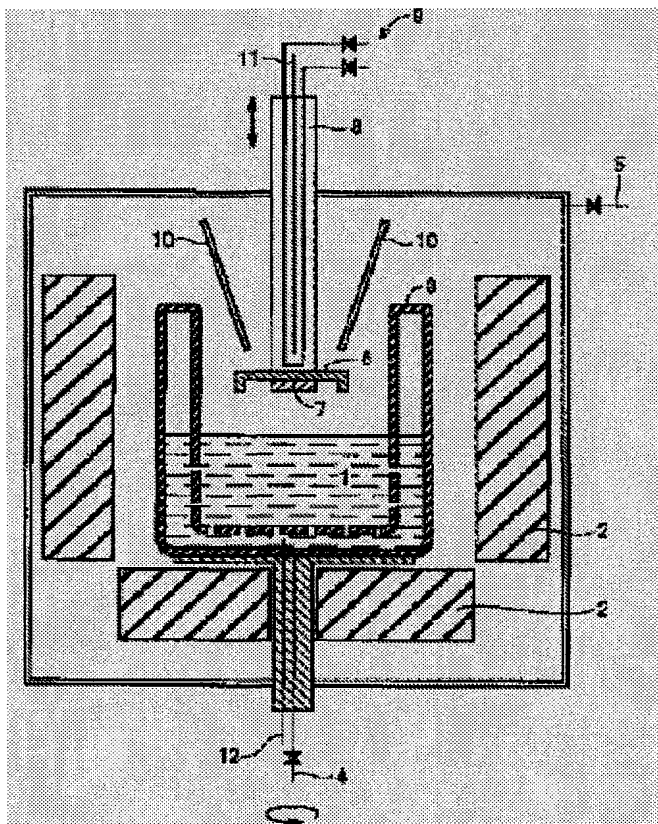
Application number: JP20010164061 20010531

Priority number(s): JP20010164061 20010531

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002356397

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably manufacturing a high quality bulk single crystal of SiC that has a reduced amount of polymorphs and crystal defects at a practical speed. **SOLUTION:** In a method in which a SiC single crystal is grown on the substrate surface by contacting the SiC single crystal substrate with a melt containing a Si-containing raw material, a gas containing hydrocarbons is supplied to the melt under an atmospheric or elevated pressure, and the temperature of the contact area of the substrate and the melt is kept lower than that of the melt.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-356397
(P2002-356397A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 3 0 B 29/36

C 3 0 B 29/36

A 4 G 0 7 7

// H 0 1 L 21/208

H 0 1 L 21/208

D 5 F 0 6 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-164061(P2001-164061)

(22) 出願日 平成13年5月31日(2001. 5. 31)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 楠 一彦

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(72) 発明者 寺尾 公一

兵庫県尼崎市扶桑町1番8号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外3名)

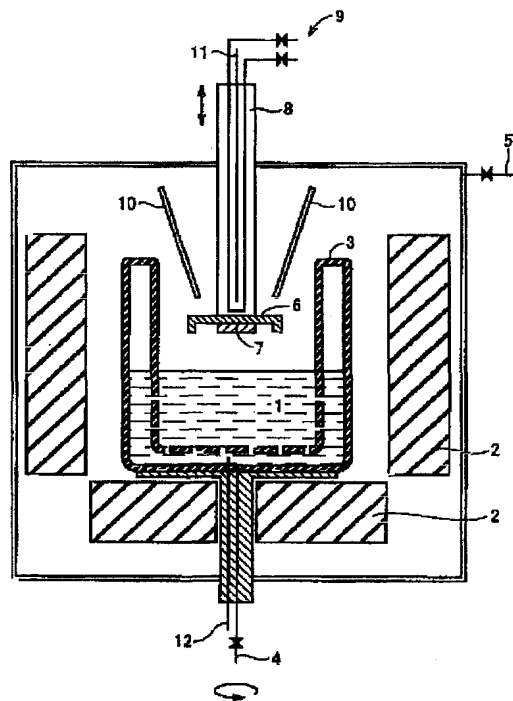
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化珪素 (S i C) 単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶多形および結晶欠陥の少ない高品質な S i C のバルク単結晶を実効的な速度で安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 S i を含む原料を融解した融液に S i C 単結晶基板を接触させ基板上に S i C 単結晶を成長させる方法において、大気圧下または加圧下で炭化水素を含むガスを前記融液に供給し、かつ融液の温度と比べて基板と融液との接触部を低温にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siを含む原料を融解した融液にSiC単結晶基板を接触させ基板上にSiC単結晶を成長させる方法において、大気圧下または加圧下で炭化水素を含むガスを前記融液に供給し、かつ融液の温度に比べて基板と融液との接触部を低温にすることを特徴とするSiC単結晶の製造方法。

【請求項2】 融液がSiおよび1種以上の金属元素を含む原料を融解したものであることを特徴とする請求項1記載のSiC単結晶の製造方法。

【請求項3】 炭化水素を含むガスを融液内に通じて供給することを特徴とする請求項1または2記載のSiC単結晶の製造方法。

【請求項4】 炭化水素はメタンまたはプロパンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のSiC単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良質な炭化珪素のバルク単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化珪素(SiC)は熱的、化学的に安定な半導体材料であり、これらの特徴を生かして近年、Siデバイスの物理的な限界を打破するためパワーデバイスや高温で動作する耐環境デバイスなどへの応用が期待されている。一方、光デバイスの研究においては短波長化を目指した窒化ガリウム(GaN)系の材料開発がなされているが、SiCはGaNとの格子不整合が格段に小さいためにGaNエピタキシャル成長用の基板材料として注目されている。これらデバイスに適した基板材料として、大型で良質なSiCのバルク単結晶が必要である。

【0003】またSiCは結晶多形を呈する物質として有名である。結晶多形とは化学量論的には同じ組成でありながら原子の積層様式がC軸方向にのみ異なる多くの結晶構造を取る現象である。結晶多形の混在はデバイスへの応用上好ましくない。

【0004】従来、SiC単結晶の成長方法としては気相成長法、アチソン法および溶液成長法が知られている。

【0005】気相成長法としては昇華法と化学気相成長(CVD)法がある。昇華法は、SiC粉末を原料として、2000℃以上の高温下で昇華させ、SiとCからなる蒸気が、原料より低温に設定された種結晶基板上で過飽和になり再結晶化する現象を利用したものである。CVD法は、SiCを製造原料としてシランガスと炭化水素系のガスを用い、加熱したSiなどの基板上において化学反応によりSiC単結晶をエピタキシャル成長させる方法である。CVD法はSiC単結晶薄膜の製造に用いられている。

【0006】アチソン法は無水ケイ酸と炭素を2000℃以上の高温に加熱して人造研磨剤を製造する方法であり、単結晶は副産物として生成する。

【0007】溶液成長法は、黒鉛るつぼを用い、この中でSiあるいはSiを含有する金属を融解して融液とし、黒鉛るつぼから炭素を溶解させ、るつぼより低温に設定された種結晶基板上にSiCを結晶化し、その結晶を成長させる方法である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記、昇華法で成長させた単結晶にはマイクロパイプ欠陥と呼ばれる中空貫通状の欠陥や積層欠陥などの格子欠陥や結晶多形が生じやすいという欠点を有する。このため従来、SiCバルク単結晶の多くは昇華法により製造されているものの、数mm角のデバイスを歩留よく製造することは困難である。

【0009】また、CVD法ではガスで原料を供給するために原料供給量が少なく、生成するSiC単結晶は薄膜に限られ、デバイス用の基板材料としてバルク単結晶を製造することは困難である。

【0010】アチソン法では原料中の不純物が多く存在し、高純度化が不可能であるうえ、大型の単結晶を得ることができない。

【0011】一方、溶液成長法では、格子欠陥が非常に少ないうえ、結晶多形が生じる欠点もないことから結晶性の良好な単結晶が得られる。しかし、SiC結晶の成長速度は非常に遅く、たとえばSiを原料とした場合、融液温度が1650℃のときの成長速度は5~12μm/hと言われ、この値は昇華法に比べると約2桁小さい。融液温度を2000℃以上にまで上げて融液内に溶解しう炭素濃度を上げる改良法が原理的には期待できるが、常圧下ではSi融液の蒸発が激しく実用的ではない。Material Science Engineering B61-62(1999)29-39には超高压によりSi融液の蒸発を抑制しつつ融液内の炭素濃度を上げる方法が開示されているが、装置が大がかりになるために工業的な製造は困難である。また現段階で得られている結晶の成長速度は200μm/h以下であり、昇華法に比べるといまだ1桁小さな値である。

【0012】特開2000-264790号公報には遷移金属のうち少なくとも一種の元素とSiおよびCを含む原料を加熱融解して融液とし、この融液を冷却することにより、SiC単結晶を析出成長させる方法が開示されており、添加元素により成長温度は異なるが1750~2150℃で平均成長速度が200~800μm/hであるとされている。しかしこの方法では2000℃近傍まで融液を加熱して融液中の炭素溶解度を上げなければ平均成長速度200μm/h以上は見込めず、融液の蒸発が激しく、安定したSiC単結晶が成長しないために実用的ではない。

【0013】このように昇華法では結晶成長速度を早くすることは容易であるが温度により基板表面に達するガス種が異なり化学量論的な制御が困難であり、また格子欠陥が多数存在し、さらに結晶多形が生じ易い欠点がある。一方、他の方法では結晶欠陥は昇華法に比べて格段に少ないが、安定したSiC単結晶が得られる条件下では結晶成長速度が遅いためバルク単結晶の製造方法として実用的ではない。

【0014】本発明は、結晶多形や結晶欠陥の発生を低減した上で高品質なSiCのバルク単結晶を実効的な速度で安定して製造する方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、Siを含む原料を融解した融液にSiC単結晶基板を接触させ基板上にSiC単結晶を成長させる方法において、大気圧下または加圧下で炭化水素を含むガスを前記融液に供給し、かつ融液の温度と比べて基板と融液との接触部を低温にすることを特徴とするSiC単結晶の製造方法に関する。

【0016】前記原料はSiのほか1種以上の金属元素を含むものが好ましく、炭化水素はメタンまたはプロパンが好ましい。

【0017】また炭化水素を含むガスは融液内に通じて供給する態様が好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明はSiCの単結晶を製造するための改良した溶液成長法に関する。すなわち本発明は、大気圧下または加圧下で、炭化水素を含むガスを用いてSi融液に炭素を供給し、かつ融液の温度と比べて基板と融液との接触部を低温にすることを特徴とするSiC結晶の製造方法に関する。

【0019】Si融液への炭素供給源としては炭化水素を用いる。従来の溶液成長法では、るつぼのみを炭素の供給源とするため、融液への炭素の溶解および融液内での炭素の輸送のいずれの過程もともに遅く、SiC単結晶の成長速度が小さな値となっていた。本発明では炭化水素を用いることにより、るつぼのみを供給源とする場合と比べて融液への炭素の溶解が促進され、融液への炭素の供給がスムーズなものとなる。このためSiC単結晶の成長速度が速くなり、融液温度を蒸発が激しくなるような高温にまで上げなくてもSiCの実効的な成長速度が見込め、安定した単結晶を製造できる。

【0020】炭化水素を含むガスの供給は大気圧下または加圧下で行なうが、融液への炭素の溶解度が高くなり、SiC結晶の成長速度を高めることができる点で加圧下で供給するのが好ましく、具体的には0.1~10MPaが好ましい。0.1MPaより低圧であるときは結晶の成長を十分に速めることができず、一方10MPaより高圧であるときは特殊な装置が必要になり実用的

でない。

【0021】炭化水素の供給は、融液内に通じて供給する態様にすると、SiC単結晶の成長を一層速めることができる。炭化水素を融液内に通じて供給すると融液内に強制的な融液の流動が生じ、SiC単結晶を成長させている種結晶基板上へのSiCの供給が速くなる。

【0022】炭化水素としてはメタン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタンなどを用いることができるが、熱分解しやす状態の炭素の生成する温度が高く、扱い易い点でメタン、プロパンが好ましい。

【0023】炭化水素は通常、水素ガスで希釈して用いられる。希釈後の炭化水素の濃度は3~15容積%が好ましく、5~10容積%がより好ましい。3容積%より少ないときは融液中の炭素濃度が低く、SiC単結晶の成長速度が遅い。一方15容積%より多いときは融液内の炭素濃度は飽和濃度に達するが、融液に溶解しきれなかった炭化水素ガスが分解してすす状のカーボンとなり、炉内に付着するため結晶成長を阻害することとなる。

【0024】本発明の製造方法においては、融液の温度と比べて基板と融液との接触部を低温にする。結晶を成長させる領域である基板と融液の接触部を融液より低温にすることにより結晶の成長を促進し、結晶の成長速度を高めることができる。基板と融液の接触部は融液の温度と比べて10~250℃低温であることが好ましく、50~100℃低温がより好ましい。融液の温度に比べて基板と融液の接触部の温度が低温であるほどSiCの成長速度が速くなるが、温度差が250℃より大きくなると、種結晶の保持治具に自然核発生したSiCが晶出しやすくなり、多結晶化してしまうため好ましくない。炭化水素を含むガスの融液への供給部は炭素が融液に溶解しやすくなり、融液中の炭素濃度を高めることができる温度であればよい。具体的には融液へのガス供給部は、炭化水素の種類やSiに配合する金属元素の種類により微妙に調整する必要はあるが、一般には1600~1750℃が好ましい。融液中の炭素濃度を高める点ではガス供給部の温度は高い方がよいが、1750℃より高いと融液の蒸発が激しくなり、また炭化水素ガスの分解によりすす状炭素が大量に発生してしまう。このような温度調整は、複数個のヒータを設けヒータ間の加熱の調整、炭化水素を含むガスの供給位置の変更、単結晶基板への輻射熱の遮断、単結晶基板の強制冷却などにより行なうことができる。

【0025】原料はSiを含むものが用いられるが、Siのほか1種以上の金属元素を含むものが好ましい。Siに金属元素を添加することにより融液中のSiCの溶解量を増大させることができ、溶解量の温度依存性が高まり、溶液中に温度勾配を形成したときに低温域でより多くのSiCを生成させることができるようになる。金属元素は初晶でSiCを析出し、生成速度がC-Si系

に比べて速い点で、遷移金属や希土類元素などが好ましく、具体的な元素としてはFe、Co、Cu、Cr、Ni、Mn、Ti、Sc、Dy、Er、Ce、Alが好ましく、Fe、Cr、Mn、Ti、Sc、Ce、Dy、Er、Alがより好ましい。金属元素の添加量は融液中のSiに対して通常、金属元素：Si=20：80～70：30（原子数比）の範囲で添加するが、金属元素の種類によって最適量が異なる。たとえば、Tiを添加する場合、Si-Ti-Cの3元系の状態図をみると、SiCが初晶で晶出しかつ最もC溶解量が多くなる組成は、Ti：Si=40：60～30：70（原子数比）である。一方、Niを添加する場合、Si-Ni-Cの3元系の状態図をみると、Ni：Si=50：50～40：60（原子数比）が最もC溶解量が多くなる組成である。最適な組成範囲で融液を作成することでC溶解量が増加し、より大きな金属添加の効果が得られる。一方、最適な組成範囲外の融液を使用した場合、初晶でSiCが晶出しなこともある。

【0026】Si融液を入れる容器の材質は、融液との反応による劣化で溶液の漏れなどを生じることがなく、融液内に混入して不純物として作用することがなければどのようなものでもよいが、通常は黒鉛製やSiC製の容器、SiCをコートしたものが用いられる。

【0027】SiC単結晶基板の結晶構造は、製造しようとするSiC単結晶の結晶構造と同一のものを選択することができる。たとえば6H-SiC単結晶構造の基板を用いるときは、同じ結晶構造である6H-SiC単結晶が基板上にエピタキシャル成長する。

【0028】このようにして製造されたSiC単結晶の品質は、昇華法により製造された単結晶に比べて格子欠陥が著しく少なく、結晶多形の発生も抑制されているため、光デバイスや電子デバイス用として適し、良質である。

【0029】

【実施例】実施例1

図1は、本発明のSiC単結晶の製造方法を実施するための装置の一形態を示す。ヒータ2は、るつぼ3を囲むように側壁および底部に設置され、各ヒータは別個に温度コントロールすることができる。SiC単結晶基板7を保持する引上げ棒8には、SiC単結晶基板7を冷却できるようにガス冷却器9が設けられている。黒鉛製のるつぼ3は二重構造からなり、ガス導入路4から炭化水素を含むガスを導入すると、ガスは、るつぼ3の内壁と外壁の隙間にある融液1内に通じる構造になっている。るつぼ3の底面の温度とSiC単結晶基板7の背面の温度を測定するために図1に示すとおりパイロメータ12とW/Reの熱電対11を取付けた。また実験を始める前に、黒鉛製の治具6で6H-SiC単結晶基板7を引

上げ棒8に保持し、引上げ棒8の周囲には黒鉛製の輻射熱遮断板10を設置し、引上げ棒8が輻射加熱されるのを抑制した。

【0030】温度ムラが生じないようにるつぼ3を回転しながら、るつぼ3の底面の温度が1650℃であり、SiC単結晶基板7の背面の温度が1600℃となるようにヒータ2およびガス冷却器9を調整した。炭化水素を含むガスの導入後、引上げ棒8をさげ、6H-SiC単結晶基板7を融液1に接触させた。SiC単結晶基板7上の結晶の成長にあわせて、結晶が融液1に接触するように引上げ棒8を上げていった。引上げ時間（結晶成長時間）は、SiC単結晶基板7と融液1との接触を開始してから10時間とした。引上げ完了後、炉内温度を室温にまで下げ、SiC単結晶基板7を回収した。

【0031】実施例2

図2に示すとおり、水素（H₂）ガスで5容量%に希釈したメタン（CH₄）ガスを融液1内に通じて供給する方式から炉内にそのまま供給する方式に変え、るつぼ3を二重構造から一重構造のものとした以外は実施例1と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0032】実施例3

メタンガスからプロパン（C₃H₈）ガスに変えた以外は実施例2と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0033】実施例4

炉内圧を0.10MPaから1.01MPaに変えた以外は実施例2と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0034】実施例5

原料を、SiからNi+Si（Ni：Si=50：50（原子数比））に変えた以外は実施例2と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0035】比較例1

水素ガスで希釈したメタンガスを、アルゴン（Ar）ガスに変えた以外は実施例2と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0036】比較例2

水素ガスで希釈したメタンガスを、アルゴンガスに変えた以外は実施例5と同様にしてSiC単結晶を製造した。

【0037】実施例1～5および比較例1、2において、結晶成長速度を測定した。結晶成長速度は、製造したSiC単結晶を基板側から研磨し、SiC単結晶を自立した成長結晶として回収し、結晶の厚さを測定した後、結晶成長時間である10時間で除して求めた。

【0038】以上の実験について、製造条件および結晶成長速度を整理すると表1のとおりである。

【0039】

【表1】

	融液	供給する ガス	圧力 (MPa)	ガスの 供給方法	成長速度 ($\mu\text{m/h}$)
実施例 1	Si	CH_4/H_2	0.10	溶液内	1200
実施例 2	Si	CH_4/H_2	0.10	炉内	350
実施例 3	Si	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$	0.10	炉内	400
実施例 4	Si	CH_4/H_2	1.01	炉内	800
実施例 5	Si+Ni	CH_4/H_2	0.10	炉内	1000
比較例 1	Si	Ar	0.10	炉内	10
比較例 2	Si+Ni	Ar	0.10	炉内	40

【0040】実施例1および2にもとづき、炭化水素からなるガスを炉内供給から溶液内供給へ変更することにより、結晶成長速度が $350\mu\text{m/h}$ から $1200\mu\text{m/h}$ に4倍程度加速しており、炭化水素を融液内に通じて供給することにより融液内に強制的な融液の流動が生じる結果、SiC単結晶を成長させている種結晶基板へのSiCの供給が速くなるものと考察された。

【0041】実施例2、3および比較例1にもとづき、供給するガスをアルゴンに変えて、メタンまたはプロパンといった炭化水素とすることにより、結晶成長速度が $10\mu\text{m/h}$ から $350\sim 400\mu\text{m/h}$ に35~40倍程度加速しており、るつぼのみを炭素の供給源とする場合に比べ、炭化水素を用いることにより融液への炭素の溶解が促進され、融液への炭素の供給がスムーズになるものと考察された。

【0042】実施例2および4にもとづき、炉内圧を0.10MPa（大気圧）から1.01MPa（10気圧）へ変更することにより、結晶成長速度が $350\mu\text{m/h}$ から $800\mu\text{m/h}$ に2倍程度加速しており、炭化水素の供給を加圧下で行なう方が融液への炭素の溶解度が高くなり、SiC単結晶の成長速度が高くなるものと考察された。

【0043】実施例2および5、ならびに比較例1および2にもとづき、原料をSiのみとするよりもSiのほかにNiを含む方が、実施例2および5では結晶成長速度が $350\mu\text{m/h}$ から $1000\mu\text{m/h}$ に3倍程度加速し、比較例1および2では結晶成長速度が $10\mu\text{m/h}$ から $40\mu\text{m/h}$ に4倍程度加速しており、Siに金属元素を添加することにより融液中のSiCの溶解量が

増大し、SiC結晶の成長が促進されるようになるものと考察された。

【0044】実施例1~5および比較例1、2において、製造されたSiC単結晶は基板と同じ6H-SiC結晶であった。また最も温度の高い部分でも 1650°C であり、融液の蒸発などの問題がほとんど生じない比較的低い温度で、安定したSiC単結晶を製造することができた。さらにマイクロパイプ欠陥フリーであった。

【0045】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0046】

【発明の効果】本発明により、結晶多形および結晶欠陥の少ない高品質なSiCのバルク単結晶を実効的な速度で安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

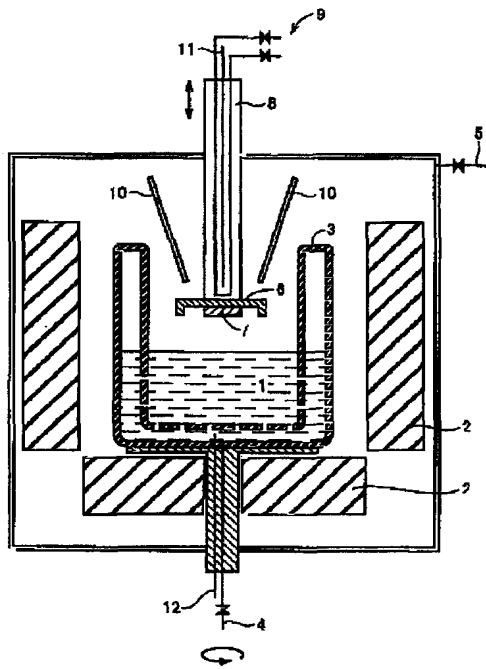
【図1】 本発明のSiC単結晶の製造方法を実施するための装置の一例を示す概略図である。

【図2】 本発明のSiC単結晶の製造方法を実施するための装置の他の例を示す概略図である。

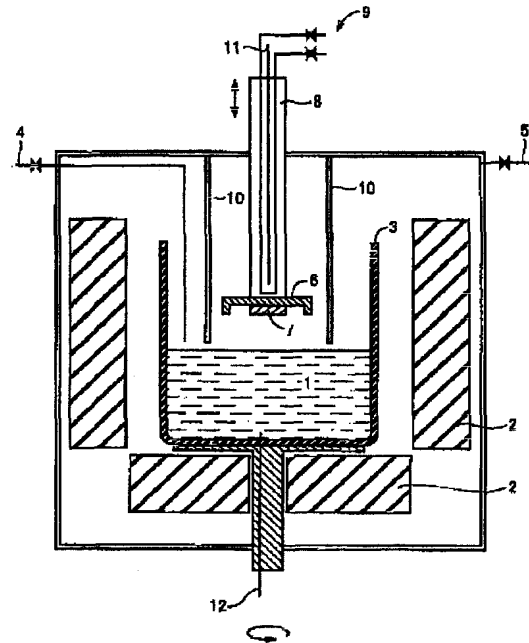
【符号の説明】

1 融液、2 ヒータ、3 るつぼ、4 ガス導入路、5 ガス排出路、6 治具、7 SiC単結晶基板、8 引上げ棒、9 ガス冷却器、10 輻射熱遮断板、11 熱電対、12 パイロメータ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BE08 CG01 CG07
HA06 QA34
5F053 AA03 AA22 BB04 BB21 BB57
DD02 FF01 GG01 HH04 RR03
RR05